

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРЕМНИИ, ПОДВЕРГНУТОМ СИЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

© С.Н.Миков, А.В.Иго, В.С.Горелик, Р.К.Исламгалиев, Р.З.Валиев

Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
117924 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 28 апреля 1995 г.)

В окончательной редакции 13 декабря 1995 г.)

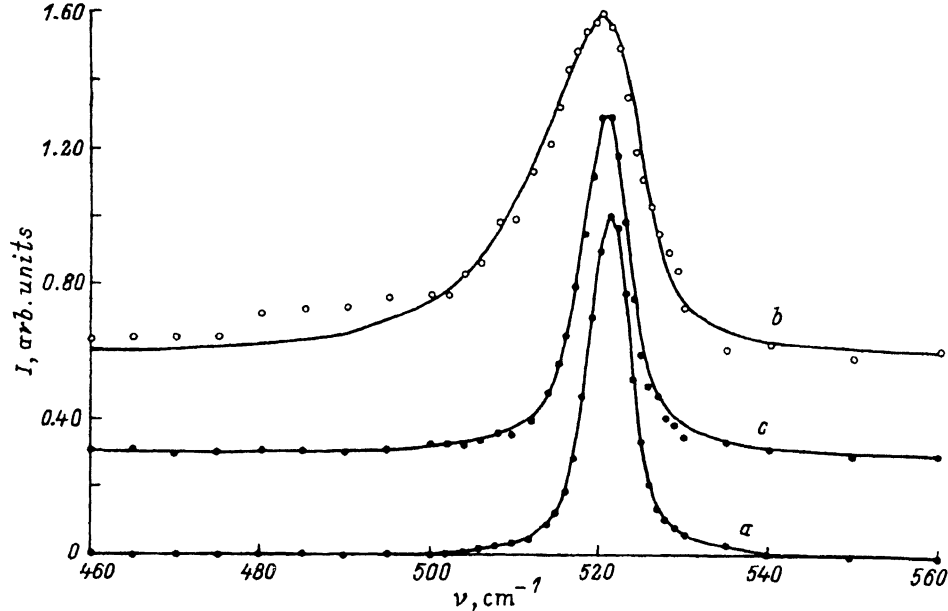
В настоящее время большой интерес у исследователей вызывают объекты, характерные размеры которых лежат в пределах единиц и десятков нанометров. Развитие методов получения аморфных и нанокристаллических материалов во многом способствовало более интенсивным исследованиям поверхностных свойств веществ и возникающих в таких веществах размерных эффектов. К таким методам можно отнести, в частности, получение объемных аморфных полупроводников закалкой в условиях высокого давления [1] и синтез нанокристаллических полупроводников в результате одновременного действия квазигидростатического давления и сдвиговых напряжений [2]. Особенностью этих методов твердофазной аморфизации является то, что появляется возможность получения нанокристаллических и аморфных материалов в объеме образца, а не только в тонком поверхностном слое.

Образцы нанокристаллов (НК) были получены по методике, описанной в [2]. Таблетки n -Si, легированного фосфором, с удельным сопротивлением $7.5 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, диаметром 8 mm и толщиной 2 mm в условиях сильного квазигидростатического сжатия при $P = 6 \text{ ГПа}$ подвергались сдвиговым деформациям с помощью наковален Бриджмена.

Структуры получаемых образцов анализировались на электронном микроскопе JEM-2000EX с ускоряющим напряжением 200 kV. Исследование дифракционных картин, на которых появлялись как диффузные гало, так и отдельные точечные рефлексы, показало, что образцы представляют собой смесь аморфного и кристаллического состояний. Размер кристаллитов, определенный по максимальному диаметру в темнопольном изображении, был в пределах 20–30 nm. Максимальная площадь аморфных участков достигала 30 μm^2 . Объемная доля таких областей составила 10–15%. Отжиг образцов при температуре 1000° C приводил к появлению многочисленных двойников отжига и росту размеров кристаллитов до 50 nm.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировались с помощью спектрометра ДФС-52. Спектральное разрешение составляло 3 cm^{-1} . Для возбуждения КР использовался YAG:Nd-лазер ЛТН-402А с длиной волны 532 nm. Плотность мощности лазерного излучения на образце не превышала 1 W/cm^2 . Сигнал регистрировался на «отражение» схемой счета фотонов.

На рисунке представлены спектры КР образцов НК и исходного монокристалла. Спектры нормированы по интенсивности и сдвинуты по оси ординат для удобства восприятия. По сравнению со спектром КР исходного монокристаллического кремния (см. рисунок, а) спектр



Спектры КР монокристалла кремния (а), нанокристаллического кремния без отжига (b) и после отжига при 1000° С (с).

НК значительно изменился: произошел сдвиг максимума интенсивности в низкочастотную область на 2.5 cm^{-1} и значительно увеличилась ширина линии (до 14.2 cm^{-1}). Изменение температуры под действием лазерного излучения, которое, как было показано в [3], в мелкодисперсных объектах может приводить к аналогичным проявлениям в спектрах, исключалось условиями эксперимента. Спектр КР образца после термического отжига отличался от исходного (монокристаллического) незначительно. Сужение спектральной линии свидетельствует об укрупнении кристаллитов в образце и релаксации остаточных деформаций.

Известно, что уширение линий КР может быть обусловлено как малым размером кристаллитов, приводящим к пространственному ограничению фононов, так и наличием остаточных упругих микронапряжений. Нарушение правил отбора по волновому вектору фононов в ограниченном кристалле приводит к некоторому сдвигу максимума интенсивности линии и уширению линии со стороны низких частот. В соответствии с моделями [4,5] спектральная зависимость интенсивности КР в кристаллите размером L описывается следующим выражением:

$$I^*(\omega) \propto \int \frac{\exp(-q^2 L^2 / 16\pi^2) d^3 \mathbf{q}}{(\omega - \omega_0(\mathbf{q}))^2 - (\Gamma_0/2)^2} \quad (1)$$

где $\omega_0(\mathbf{q})$ — дисперсия фонона, Γ_0 — ширина линии в крупном кристалле.

Для учета влияния остаточных деформаций на форму линии КР нами использована методика расчета, предложенная в [1]. Согласно этому подходу, форма линии в конечном итоге описывается сверткой

функции (1) с гауссианом на ширину на полувысоте $\Delta\Gamma$, моделирующим неоднородное уширение за счет поля остаточных напряжений. Кроме того, будем считать, что средний сдвиг $\delta\omega$ частоты оптической моды в исследуемом образце из-за остаточных деформаций отличен от нуля. При этом имеем

$$I(\omega) \propto \int I^*(\omega - \omega') \exp\left(-\frac{(\omega' - \delta\omega)^2 \ln 2}{(\Delta\Gamma/2)^2}\right) \frac{d\omega'}{\Delta\Gamma}. \quad (2)$$

Результаты аппроксимации экспериментальных данных с помощью формулы (2) показаны на рисунке в виде сплошных линий. Оценочные значения корреляционных длин фононов получились равными $L = 46$ и 176 \AA для НК и отожженного НК соответственно. Используя известную зависимость частоты оптического фонона в кремнии от приложенного давления [6], оценим среднее значение остаточных напряжений в образцах с помощью соотношения $\delta\omega = cF$. Используя $c = 5.4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ [6] и полученное в результате моделирования значение $\delta\omega = 3.5 \text{ cm}^{-1}$, находим среднее значение остаточных напряжений в образцах НК $F = 0.63 \text{ GPa}$, а в образцах НК после отжига $F = 0.06 \text{ GPa}$ ($\delta\omega = 0.5 \text{ cm}^{-1}$). Величина $\Delta\Gamma$, полученная в расчетах, равна 3.5 и 2.5 cm^{-1} соответственно для НК и отожженного образца.

Экспериментальная кривая (см. рисунок, *b*) имеет широкий максимум в области 480 cm^{-1} , что позволяет сделать вывод о наличии аморфной фазы в образцах НК. Следует отметить существенное расхождение значений размеров кристаллитов, полученных методом анализа формы линии спектра КР (46 и 176 \AA для двух исследованных образцов), и данными электронной микроскопии (300 и 500 \AA соответственно). Такое расхождение может быть объяснено влиянием на спектры КР внутренних дефектов в кристаллитах, приводящих к уменьшению корреляционной длины по сравнению с полным размером кристаллитов.

Таким образом, анализ данных электронной микроскопии и спектров КР образцов кремния показал, что в результате воздействия сильного гидростатического сжатия и последующего снятия нагрузки в кремнии происходит формирование неоднородной структуры, состоящей из кластеров кристаллической и аморфной фаз размером порядка 100 \AA ; при этом в кристаллических кластерах остаточные напряжения могут быть существенно уменьшены путем термического отжига. Полученные в данной работе неоднородные образцы кремния с упорядоченным расположением аморфной и кристаллической фаз представляются интересом для создания объемных полупроводниковых наноструктур.

Список литературы

- [1] Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Ляпин А.Г. и др. ЖЭТФ **104**, 2(8), 2881 (1993).
- [2] Islamgaliev R.K., Chmelik F., Gibadulin I.F. et. al. Nanostruc. Mater. **4**, 4, 387 (1994).
- [3] Миков С.Н., Иго А.В., Горелик В.С. Кр. сообщ. по физике ФИАН, 7-8, 15 (1994).
- [4] Richer H., Wang Z.P., Ley L. Solid State Commun. **39**, 625 (1984).
- [5] Campbell I.H., Fauchet P.M. Solid State Commun. **58**, 739 (1986).
- [6] Duckenauer C.J., Cerdeira F., Cardona M. Light Scattering in Solids / Ed. M. Balkanski. Flammarion, Paris (1971). P. 280.